

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2000-296336**(43)Date of publication of application : **24.10.2000**

(51)Int.Cl.

**B01J 27/199
B01J 27/057
B01J 37/04
C07C 51/25
C07C 57/055
// C07B 61/00**(21)Application number : **2000-028009**(71)Applicant : **mitsubishi rayon co ltd**(22)Date of filing : **04.02.2000**(72)Inventor : **NAITO HIROYUKI
OKITA MOTOMU**

(30)Priority

Priority number : **11030307** Priority date : **08.02.1999** Priority country : **JP****(54) CATALYST FOR PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID AND PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To oxidize methacrolein by vapor phase catalytic oxidation with molecular oxygen and to produce methacrylic acid in a high yield by using a catalyst produced while specifying the amount of ammonium radicals in one solution in a specified mixed solution and the amount of ammonium radicals in the mixed solution.

SOLUTION: The catalyst used in the production of methacrylic acid by the vapor phase catalytic oxidation of methacrolein with molecular oxygen has a composition of the formula $\text{PaM}^{\text{a}}\text{bV}^{\text{c}}\text{cudXeYfZgOh}$ and is produced by mixing a solution (A) containing at least molybdenum, phosphorus and vanadium with a solution (B) containing an ammonia compound and further mixing the resulting mixed solution (AB) with a solution (C) containing the element Z. The amount of ammonium radicals in the solution A is ≤ 1.5 mol based 12 mol molybdenum atoms in the solution A and the amount of ammonium radicals in the solution AB is 6-17 mols based 12 mol molybdenum atoms in the solution AB.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-296336

(P2000-296336A)

(43) 公開日 平成12年10月24日 (2000. 10. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
B 0 1 J 27/199		B 0 1 J 27/199	Z
27/057		27/057	Z
37/04	1 0 2	37/04	1 0 2
C 0 7 C 51/25		C 0 7 C 51/25	
57/055		57/055	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-28009(P2000-28009)

(22) 出願日 平成12年2月4日 (2000. 2. 4)

(31) 優先権主張番号 特願平11-30307

(32) 優先日 平成11年2月8日 (1999. 2. 8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 内藤 啓幸

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 大北 求

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒およびメタクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

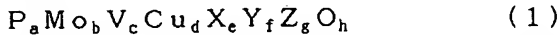
【課題】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造できる触媒およびメタクリル酸の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー (A液) とアンモニア化合物を含む溶液またはスラリー (B液) を混合し、得られた混合液または混合スラリー (A B混合液) にZ元素を含む溶液またはスラリー (C液) を混合する工程を含む製造方法により製造された特定組成の触媒において、A液中のアンモニウム根の量を、A液中のモリブデン原子12モルに対して1.5モル以下とし、かつ、A B混合液中のアンモニウム根の量を、A B混合液中のモリブデン原子12モルに対して6~17モルとして製造されたことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる下記式

(1)



(式中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)で表される組成を有する触媒であって、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー(A液)とアンモニア化合物を含む溶液またはスラリー(B液)を混合し、得られた混合液または混合スラリー(AB混合液)にZ元素を含む溶液またはスラリー(C液)を混合する工程を含む製造方法により製造された触媒において、A液中のアンモニウム根の量を、A液中のモリブデン原子12モルに対して1.5モル以下とし、かつ、AB混合液中のアンモニウム根の量を、AB混合液中のモリブデン原子12モルに対して6~17モルとして製造されたことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒。

【請求項2】 AB混合液とC液を混合する前に、予めAB混合液に銅またはY元素を混合しておくことを特徴とする請求項1記載のメタクリル酸製造用触媒。

【請求項3】 請求項1または2記載のメタクリル酸製造用触媒を用いるメタクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための触媒(以下、単にメタクリル酸製造用触媒という。)およびメタクリル酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来知られているメタクリル酸製造用触媒の製造方法のうち、触媒成分元素を含む2種類以上の混合溶液を混合する方法としては、例えば特開平4-182450号公報、特開平5-31368号公報、特開平7-185354号公報、特開平8-157414号公報、特開平8-196908号公報等に記載されてい

る方法が挙げられる。特に、特開平5-31368号公報には、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む液とアンモニア化合物を含む液を混合し、得られた混合液にセシウム元素を含む液を混合するメタクリル酸製造用触媒の製造方法が記載されている。

【0003】また特開平9-290162号公報には、すべての触媒原料を含む原料溶液のpHを硝酸またはアンモニア水等を加えて調整する方法が記載されている。

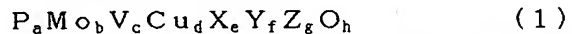
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の触媒原料の混合方法やpH調整方法を用いて製造された触媒のメタクリル酸収率は、工業用触媒として必ずしも十分でなく、更に改良が望まれているのが現状である。

【0005】従って、本発明はメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造できる触媒およびメタクリル酸の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる下記式(1)



(式中、P、Mo、V、CuおよびOは、それぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、砒素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、b=12のときa=0.5~3、c=0.01~3、d=0.01~2、e=0~3、f=0~3、g=0.01~3であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素の原子比率である。)で表される組成を有する触媒であって、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムを含む溶液またはスラリー(A液)とアンモニア化合物を含む溶液またはスラリー(B液)を混合し、得られた混合液または混合スラリー(AB混合液)にZ元素を含む溶液またはスラリー(C液)を混合する工程を含む製造方法により製造された触媒において、A液中のアンモニウム根の量を、A液中のモリブデン原子12モルに対して1.5モル以下とし、かつ、AB混合液中のアンモニウム根の量を、AB混合液中のモリブデン原子12モルに対して6~17モルとして製造されたことを特徴とするメタクリル酸製造用触媒である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の触媒は前記式(1)で表される組成を有するものである。本発明の触媒の製造には次の2つの工程を含むことが必須である。

(I) A液という「少なくともモリブデン、リン、バナジウムを含む溶液またはスラリー」と、B液という「アンモニア化合物を含む溶液またはスラリー」を混合し、AB混合液というA液とB液の混合溶液またはスラリーを得る工程。

(II) AB混合液にC液という前記Z元素を含む溶液またはスラリーを混合することにより触媒前駆体を含む溶液またはスラリーを製造する工程。

【0008】また本発明において、A液中のアンモニウム根の量は、A液中のモリブデン原子12モルに対して1.5モル以下とし、好ましくは1モル以下とする。また、AB混合液中のアンモニウム根の量は、AB混合液中のモリブデン原子12モルに対して6~17モルとし、好ましくは7~15モルとする。

【0009】また、A液、B液、AB混合液およびC液の状態は、触媒原料が液中に含まれていれば特に制限はなく、触媒原料が完全に溶媒に溶解した溶液でも、一部または全量が溶媒に懸濁したスラリーでもよい。ここで溶媒としては水が好ましい。

【0010】このようにして得られた触媒前駆体を含む溶液またはスラリーは、乾燥、ついで焼成することによりメタクリル酸製造用触媒とする。

【0011】このような製造方法を採用することにより触媒性能が向上するメカニズムについては明らかではないが、触媒原料の混合順序と、A液およびAB混合液中のアンモニウム根を特定量に制御することで、メタクリル酸を高収率で得ることができる結晶構造が形成されるためと推定している。

【0012】以下、本発明の触媒の製造方法についてさらに詳しく説明する。

(A液の調製) A液は、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムの触媒原料を溶媒に溶解あるいは懸濁させた後、これを80~150℃、好ましくは90~130℃で、0.5~24時間、好ましくは1~12時間加熱撹拌して調製する。加熱温度を80~150℃にすることでメタクリル酸製造反応の活性の高い触媒が得られる。また加熱時間を0.5時間以上にすることで、触媒原料同士の反応を十分に進行させることができる。

【0013】A液は、少なくともモリブデン、リンおよびバナジウムの触媒原料を含んだ溶液またはスラリーであり、モリブデン、リンおよびバナジウムの他にZ元素を除く元素の触媒原料を含んでいてもよい。

【0014】A液の製造に用いる触媒原料としては、各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩等を適宜選択して使用することができる。例えば、モリブデンの原料としては三酸化モリブデン、モリブデン酸等のア

ンモニウム根を含まない原料が適当であるが、パラモリブデン酸アンモニウム、ジモリブデン酸アンモニウム、テトラモリブデン酸アンモニウム等の各種モリブデン酸アンモニウムも少量であれば使用でき、リン原料としては、正リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等が使用でき、バナジウムの原料としては、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム等が使用できる。また、モリブデンとリンおよびバナジウムの原料としてリンモリブデン酸、モリブドバナドリル酸、リンモリブデン酸アンモニウム等のヘテロポリ酸を使用することもできる。

【0015】A液中のアンモニウム根の量は、液中のモリブデン原子12モルに対して1.5モル以下とすることが重要であり、さらにメタクリル酸の収率を高めるためには1モル以下とすることが好ましい。A液中のアンモニウム根の量は、アンモニウム根を含む触媒原料の使用量により調節することができる。

【0016】(B液の調製) B液は、アンモニア化合物を含む溶液またはスラリーであり、アンモニア化合物を溶媒に溶解または懸濁して調製する。B液にはアンモニア化合物の他に前記Z元素以外の元素の触媒原料も全量でなければ含んでいてもよいが、アンモニア化合物以外の成分は含まないほうが好ましい。ここでアンモニア化合物とはアンモニウム基を含有する化合物またはアンモニアであり、例えば、アンモニア水、硝酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム等が挙げられる。

【0017】B液中のアンモニア化合物の量は、A液とB液を混合したAB混合液中のアンモニウム根の量が液中のモリブデン原子12モルに対して6~17モルとなるような量、好ましくは7~15となるような量である。

【0018】(C液の調製) C液は、前記Z元素を含む溶液またはスラリーであり、少なくともZ元素の触媒原料を溶媒に溶解または懸濁して調製する。C液にはZ元素以外の元素の触媒原料を含んでいてもよいが、これらはできるだけ含まないほうが好ましい。また、C液にはできるだけアンモニア化合物を含まないことが好ましい。C液の触媒原料としては、各元素の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物等を適宜選択して使用することができる。例えば、セシウムの原料としては硝酸セシウム、炭酸セシウム、水酸化セシウム等を用いることができる。

【0019】(AB混合液の調製) 本発明においては、A液とB液を混合してAB混合液を得る。A液とB液の混合方法は特に限定されず、例えば、A液の入った容器にB液を加える方法、B液の入った容器にA液を加える方法、容器にA液とB液を同時に流し込む方法等の任意の方法が利用できる。得られたAB混合液に対しては、適宜加熱熟成等の操作を施してもよい。活性の高い触媒を得るためには、混合時のA液とB液の温度はそれぞれ

70℃以下であることが好ましく、特に60℃以下が好ましい。

【0020】A液とB液を混合したものに、さらにZ成分を除く触媒原料を追加してもよい。このように追加する触媒原料としては、前記式(1)で示される触媒組成に含まれるZ元素以外の元素の触媒原料であれば何れでもよく、追加の方法は、触媒原料をそのまま加えてもよいし、溶液や懸濁液の状態で加えてもよい。

【0021】(AB混合液とC液の混合)本発明においては、前記のAB混合液とC液を混合する。AB混合液とC液を混合する方法は特に限定されないが、例えば、AB混合液が入った容器にC液を加える方法、C液の入った容器にAB混合液を加える方法、容器にAB混合液とC液を同時に流し込む方法等が挙げられる。

【0022】本発明において、AB混合液とC液を混合する際は、予めAB混合液と銅または前記Y元素を混合し、得られた混合液とC液を混合することがより好ましい。ここで、銅または前記Y元素は、これらの触媒原料を溶媒に溶解または懸濁させて加えることが特に好ましい。この銅または前記Y元素を加える際には、Z元素以外の元素の触媒原料も合せて加えてもよいが、これらはできるだけこの時点で加えない方が好ましい。また、アンモニア化合物もできるだけこの時点で加えないことが好ましい。銅およびY元素の触媒原料としては、各元素の硝酸塩、炭酸塩、水酸化物等を適宜選択して使用することができる。例えば、銅の原料としては硝酸銅、酸化銅等を用いることができる。AB混合液と銅または前記Y元素を混合して得られた混合液とC液を混合する方法は特に限定されない。このようにして得られた少なくともAB混合液とC液を混合した溶液またはスラリーに対しては、適宜加熱熟成等の操作を施してもよい。混合時の両液の温度は特に限定されないが、100℃以下が好ましい。

【0023】(乾燥および焼成)このようにして全ての触媒原料を含む溶液またはスラリーが得られたら、この溶液またはスラリーを乾燥して触媒前駆体の乾燥物を得る。このとき種々の乾燥方法を用いることが可能であり、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等を用いることができる。乾燥に使用する乾燥機の機種や乾燥時の温度等は特に限定されず、乾燥条件を適宜変えることによって目的に応じた触媒前駆体の乾燥物を得ることができる。

【0024】この触媒前駆体の乾燥物は成形せずに焼成を行ってもよいが、通常は成形した成形品を焼成する。成形方法は特に限定されず、公知の乾式および湿式の種々の成形法が適用できるが、担体等を含めず成形する方法が好ましい。具体的な成形方法としては、例えば、打錠成形、プレス成形、押出成形、造粒成形等が挙げられる。成形品の形状についても特に限定されず、例えば、円柱状、リング状、球状等の所望の形状を選択すること

ができる。なお、成形に際しては、公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク等を少量添加してもよい。

【0025】このようにして得られた触媒前駆体の乾燥物またはその成形品を焼成してメタクリル酸製造用触媒を得る。焼成する方法や焼成条件は特に限定されず、公知の処理方法および条件を適用することができる。焼成の最適条件は、用いる触媒原料、触媒組成、調製法によって異なるが、通常の焼成条件は、空気等の酸素含有ガス流通下および/または不活性ガス流通下で200~500℃、好ましくは300~450℃で、0.5時間以上、好ましくは1~40時間である。ここで不活性ガスとは触媒の反応活性を低下させないような気体を意味する。このような気体としては、窒素、炭酸ガス、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。

【0026】このように製造された触媒を用いてメタクリル酸を製造する際には、メタクロレインと分子状酸素を含む原料ガスを触媒と接触させる。原料ガス中のメタクロレイン濃度は広い範囲で変えることができるが、1~20容量%が適当であり、特に3~10容量%が好ましい。原料ガス中には、水、低級飽和アルデヒド等の不純物を少量含んでいてもよいが、できるだけ少ないことが好ましい。分子状酸素源としては空気を用いるのが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いることができる。原料ガス中の分子状酸素濃度はメタクロレイン1モルに対して0.4~4モル、特に0.5~3モルが好ましい。原料ガスは窒素、炭酸ガス等の不活性ガスを加えて希釈してもよく、また原料ガスには水蒸気を加えてもよい。メタクリル酸製造反応の反応圧力は常圧から数気圧までがよい。また反応温度は230~450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250~400℃が好ましい。

【0027】

【実施例】以下に実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例および比較例中の「部」は重量部を意味する。触媒の組成は触媒成分の原料仕込量から求めた。反応原料および生成物の分析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。なお、メタクロレインの反応率、生成したメタクリル酸の選択率、メタクリル酸の単流収率は以下のように定義される。

メタクロレインの反応率(%) = $(B/A) \times 100$

メタクリル酸の選択率(%) = $(C/B) \times 100$

メタクリル酸の単流収率(%) = $(C/A) \times 100$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数、Bは反応したメタクロレインのモル数、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

【0028】[実施例1]純水400部に三酸化モリブデン100部、85重量%リン酸7.34部、五酸化バナジウム4.74部、酸化銅0.92部、酸化鉄0.23部を加え、還流下で5時間攪拌してA液を得た。A液中

のアンモニウム根の量はモリブデン原子12モルに対して0.7モルであった。A液を50℃まで冷却した後、B液である29重量%アンモニア水37.4部を滴下し15分間攪拌し、AB混合液を得た。AB混合液中のアンモニウム根の量はモリブデン原子12モルに対して1.1モルであった。次にAB混合液にC液である硝酸セシウム9.03部を純水30部に溶解した溶液を滴下し15分間攪拌してスラリーを得た。このようにして得られたスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固し、得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。この乾燥物を加圧成形し、空気流通下、375℃にて10時間焼成して、 $P_{1.1}Mo_{12}V_{0.9}Cu_{0.2}Fe_{0.05}Cs_{0.8}$ なる組成の触媒を得た。この触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、窒素55%（容量%）の混合ガスを反応温度285℃、接触時間3.6秒で通じた。この結果を表1に示した。

【0029】[実施例2]実施例1において、B液として29重量%アンモニア水24部を用いることによりAB混合液中のアンモニウム根の量をモリブデン原子12モルに対して6モルとなるように変更した点以外は、実施例1と同様にした結果を表1に示した。

【0030】[実施例3]実施例1において、B液として29重量%アンモニア水51部を用いることによりAB混合液中のアンモニウム根の量をモリブデン原子12モルに対して15モルとなるように変更した点以外は、実施例1と同様にした結果を表1に示した。

【0031】[実施例4]実施例1において、B液として29重量%アンモニア水13.6部を用いることによりAB混合液中のアンモニウム根の量をモリブデン原子12モルに対して4モルとなるように変更した点以外は、実施例1と同様にした結果を表1に示した。

【0032】[実施例5]実施例1において、B液として29重量%アンモニア水68部を用いることによりAB混合液中のアンモニウム根の量をモリブデン原子12モルに対して20モルとなるように変更した点以外は、実施例1と同様にした結果を表1に示した。

【0033】[実施例6]実施例1において、B液の滴下温度を80℃に変更した点以外は、実施例1と同様にした結果を表1に示した。

【0034】[比較例1]実施例1において、A液に29重量%アンモニア水13.6部を添加して、A液中のアンモニウム根の量はモリブデン原子12モルに対して4モルとし、B液を29重量%アンモニア水23.8部を用いることによりAB混合液中のアンモニウム根の量をモリブデン原子12モルに対して1.1モルとなるように変更した点以外は、実施例1と同様にした結果を表1に示した。

【0035】[比較例2]実施例1において、B液とC液の混合順序を逆にして、A液にC液を滴下し、その混合液にB液を滴下するように変更した点以外は、実施例1

と同様にした結果を表1に示した。

【0036】[比較例3]実施例1において、A液にB液とC液の混合物を滴下するように変更した点以外は、実施例1と同様にした結果を表1に示した。

【0037】[実施例7]純水400部に三酸化モリブデン100部、85重量%リン酸8.88部、メタバナジン酸アンモニウム4.74部、硝酸第二銅1.40部を純水10部に溶解したもの、硝酸第二鉄2.34部を純水10部に溶解したもの、60重量%砒酸水溶液4.11部、酸化セリウム1.00部を加え、オートクレーブ中、飽和水蒸気下120℃で3時間攪拌してA液を得た。A液中のアンモニウム根の量はモリブデン原子12モルに対して0.7モルであった。A液を60℃まで冷却した後、B液である炭酸アンモニウム37.0部を純水80部に溶解した溶液を滴下し15分間攪拌し、AB混合液を得た。AB混合液中のアンモニウム根の量はモリブデン原子12モルに対して1.4モルであった。次にAB混合液にC液である重炭酸セシウム18.0部を純水30部に溶解した溶液を滴下し15分間攪拌してスラリーを得た。このようにして得られたスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固し、得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。この乾燥物を加圧成形し、窒素流通下、400℃にて5時間焼成後、さらに空気流通下、340℃で10時間焼成して、 $P_{1.3}Mo_{12}V_{0.7}Cu_{0.1}Fe_{0.1}As_{0.3}Ce_{0.1}Cs_{1.6}$ なる組成の触媒を得た。この触媒を用いて、反応温度を290℃に変更した点以外は、実施例1と同じ条件で反応を行った結果を表1に示す。

【0038】[実施例8]純水400部に三酸化モリブデン100部、85重量%リン酸8.88部、メタバナジン酸アンモニウム4.74部、60重量%砒酸水溶液4.11部を加え、オートクレーブ中、飽和水蒸気下120℃で3時間攪拌してA液を得た。A液中のアンモニウム根の量はモリブデン原子12モルに対して0.7モルであった。A液を60℃まで冷却した後、B液である炭酸アンモニウム37.0部を純水80部に溶解した溶液を滴下し15分間攪拌し、AB混合液を得た。AB混合液中のアンモニウム根の量はモリブデン原子12モルに対して1.4モルであった。次にAB混合液に硝酸第二銅1.40部を純水10部に溶解したもの、硝酸第二鉄2.34部を純水10部に溶解したもの、酸化セリウム1.00部を順次添加した後、C液である重炭酸セシウム18.0部を純水30部に溶解した溶液を滴下し15分間攪拌してスラリーを得た。このようにして得られたスラリーを101℃まで加熱し、攪拌しながら蒸発乾固し、得られた固形物を130℃で16時間乾燥した。この乾燥物を加圧成形し、窒素流通下、400℃にて5時間焼成後、さらに空気流通下、340℃で10時間焼成して、 $P_{1.3}Mo_{12}V_{0.7}Cu_{0.1}Fe_{0.1}As_{0.3}Ce_{0.1}Cs_{1.6}$ なる組成の触媒を得た。この触媒を用いて、反

応温度を290℃に変更した点以外は、実施例1と同じ条件で反応を行った結果を表1に示す。

【0039】[比較例4]実施例7において、A液、B液およびC液の混合を、容器にA液とB液とC液を同時に

流し込んで混合する方法に変更した点以外は、実施例7と同様にした結果を表1に示した。

【0040】

【表1】

	添加順序 ¹⁾	アンモニウム根比率		MAL ³⁾ 転化率(%)	MAA ⁴⁾ 選択率(%)	MAA ⁴⁾ 単流収率(%)
		A液	A B混合液 ²⁾			
実施例1	(A+B)+C		11.0	88.6	82.4	68.9
実施例2	(A+B)+C		6.0	83.0	82.8	68.7
実施例3	(A+B)+C		15.0	83.3	82.6	68.8
実施例4	(A+B)+C		4.0	80.5	82.1	66.9
実施例5	(A+B)+C		20.0	79.8	82.4	66.6
実施例6	(A+B)+C		11.0	81.5	82.5	67.2
比較例1	(A+B)+C	4.0	7.0	78.6	82.0	65.2
比較例2	(A+C)+B		11.0	77.7	82.2	64.6
比較例3	A+(B+C)		11.0	78.3	82.0	65.0
実施例7	(A+B)+C	0.7	13.3	80.3	82.5	67.1
実施例8	(A+B)+C	0.7	13.3	81.2	82.6	67.9
比較例4	(A+B)+C	0.7	13.3	76.5	82.4	63.8

1) 添加順序の欄の記号の意味は次の通り。

(A+B)+C : A液にB液を添加した後にC液を添加する

(A+C)+B : A液にC液を添加した後にB液を添加する

A+(B+C) : A液にB液とC液の混合液を添加する

(A+B+C) : A液、B液およびC液を同時に混合する

2) 添加順序が(A+B)+C以外の場合、A B混合液のアンモニウム根比率はC液を含めた混合液のアンモニウム根比率をいう。

3) MALとはメタシロレインを表す。

4) MAAとはメタクリル酸を表す。

【0041】

リル酸を高収率で製造することができる。

【発明の効果】本発明の触媒を用いることによりメタク

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.